# Untersuchungen an Schwefel-Fluor-Verbindungen. Darstellung niederer Schwefelfluoride, insbesondere von $S_2F_2$ und $SF_2$.

---

von

Diplom-Chemiker Wolf-Dietrich Heußner

1964

Göttingen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0057

# Untersuchungen an Schwefel-Fluor-Verbindungen. Darstellung niederer Schwefelfluoride, insbesondere von $S_2F_2$ und $SF_2$.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt
von

Diplom-Chemiker
Wolf-Dietrich Heußner
aus Dresden

Göttingen 1964

R. HUIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7
Referent: Professor Dr. O. Glemser
Korreferent: Professor Dr. W. Lüttke
Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1964

Meinem Vater
zum Gedenken

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen in der Zeit von September 1961 bis Mai 1964 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. O. Glemser
möchte ich für die Stellung dieser interessanten Arbeit und für seine großzügige, stets wohlwollende Betreuung in fachlicher und menschlicher Hinsicht sehr herzlich danken.

Außerdem halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinen besonderen Dank abzustatten:

Herrn Dr. A. Haas, Ph.D.
Oberassistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
für seine aufschlußreichen Diskussionen und Ratschläge im Rahmen dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. R. Hilsch
Direktor des I. Physikalischen Institutes der Universität Göttingen
für die überaus freundliche Bereitstellung unentbehrlicher Hilfsmaterialien

Herrn Dr. H. Nielsen
Zentrallaboratorium für Geochemie der Isotope an der Universität Göttingen
für massenspektrometrische Untersuchungen an $S_2F_2$- und $SF_2$-Proben

Herrn Dr. A.J. Downs, Ph.D.
Inorganic Chemistry Department,
The University, Newcastle upon Tyne
für wertvolle Diskussionen und Anregungen bei der Auswertung von IR-Spektren

Herrn E. Schmidt
Werkstattleiter im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
für die sorgfältige Bearbeitung aller Entwicklungsaufgaben sowie die verständnisvolle Zusammenarbeit dieser Jahre.

## Inhaltsübersicht


| | | |
|---|---|---|
| 1. | Einleitung | 8 |
| 1.1 | Aufgabenstellung | 12 |
| 2. | Die Apparatur | 13 |
| 2.1 | Druckmessungen | 15 |
| | Experimenteller Teil | |
| 3. | Darstellung von Dischwefeldifluorid | 17 |
| 3.1 | Zersetzungsreaktionen | 19 |
| 3.2 | Reaktionen mit Glas | 20 |
| 3.3 | Reaktionen mit Fluorwasserstoff | 21 |
| 3.4 | Reaktion mit Ammoniumchlorid | 21 |
| 3.5 | Umsetzungen mit $N_2F_4$ | 21 |
| 3.6 | Molekulargewichtsbestimmungen | 21 |
| 3.7 | IR-Spektrum | 23 |
| 3.8 | Schmelzpunktsbestimmung | 29 |
| 3.9 | Dampfdruckmessungen | 31 |
| 4. | Darstellung von Schwefeldifluorid | 33 |
| 4.1 | Molekulargewichtsbestimmungen | 35 |
| 4.2 | Umsetzung mit Fluorwasserstoff | 35 |
| 4.3 | Analytische Untersuchungen | 36 |
| 4.4 | IR-Spektrum | 38 |
| 4.5 | Dampfdruckmessungen | 40 |
| 5. | Massenspektrometrische Untersuchungen | 42 |
| 5.1 | Diskussion der Appearance-Potentiale | 44 |
| 5.2 | Thermostabilitätsbetrachtungen | 47 |
| 6. | Darstellung der Ausgangsprodukte | 48 |
| 7. | Aufbau einer verbesserten Fluorzelle | 49 |
| 8. | Zusammenfassung | 53 |
| 9. | Literaturzusammenstellung | 54 |
| | Lebenslauf | |

## 1. Einleitung

Es besteht Veranlassung zu bezweifeln, ob frühere Autoren niedere Schwefelfluoride der Zusammensetzung $S_2F_2$ und $SF_2$ dargestellt und mit Sicherheit in reiner Form isoliert hatten, da die von ihnen mitgeteilten Eigenschaften über eine Substanz vermuten lassen, daß bei diesen Umsetzungen hauptsächlich Thionylfluorid, $SOF_2$, erhalten und untersucht worden ist.

Früheste Angaben über Umsetzungen von Metallfluoriden mit elementarem Schwefel finden sich bei DAVY [1]. GORE[2] berichtet über eine Reaktion zwischen Silber(I)fluorid und Schwefel, in deren Verlauf nach Erhitzen beider Komponenten im Glasrohr gasförmige Produkte entstehen. DUMAS [3] sowie PFAUNDLER [4] hatten bei ähnlichen Umsetzungen unter Verwendung von Blei(II)fluorid und Quecksilber(I)fluorid gleiche Reaktionen beobachten können. Die erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukte sind aber in keinem Fall näher charakterisiert worden.

In den Jahren 1911-1918 untersuchten RUFF und Mitarbeiter[5], [6], [7], in einer Reihe von Umsetzungen zwischen Schwefel und Quecksilber(II)fluorid, Kaliumfluoroplumbat oder Uran(VI)fluorid Darstellungsmöglichkeiten für $S_2F_2$. Die erhaltenen leicht kondensierbaren und lauchartig riechenden gasförmigen Verbindungen konnten nur ungenügend analytisch untersucht werden, da Reaktionen mit den Glaswandungen der Apparaturen unter Zersetzung der Reaktionsprodukte eintraten.

Eingehendere Untersuchungen haben CENTNERSZWER und STRENK [8], [9] unter Anwendung einer modifizierten Arbeitstechnik zur Rohprodukt-Reinigung an der Reaktion zwischen Silber(I)-fluorid und Schwefel durchgeführt. Auf Grund von Bestimmungen der Gasdichte sowie des Schwefel- und Fluor-Gehaltes wurden sie zu der Annahme veranlaßt, daß $S_2F_2$ bei der Reaktion entstanden sei. Die dabei gewonnenen Beobachtungen über die chemischen Eigenschaften konnten von TRAUTZ und

EHRMANN [10] im wesentlichen bestätigt werden. Aus der Volumenkontraktion bei gleichzeitiger Schwefel-Abscheidung des Gases in Glasgefäßen bei höheren Temperaturen (90-400°) wird eine thermische Zersetzung des $S_2F_2$ abgeleitet. Die gasförmigen und Schwefelärmeren Zersetzungsprodukte werden insofern als $SF_2$ angesehen, da das Auftreten von $SF_4$ oder $SF_6$ bei der Zersetzung chemisch nicht feststellbar ist. Nach später durchgeführten Untersuchungen von STRENKS [11] entstehen auch schon bei tiefen Temperaturen durch Reaktion mit der Glaswand Zersetzungsprodukte des $S_2F_2$, die als S, $SO_2$, $SiF_4$ und $SOF_2$ erkannt werden konnten.
Von RUFF [12] werden in der Folgezeit Angaben über den Schmelz- und Siedepunkt von $S_2F_2$ gemacht, die mit -120,5° und -38,4° schon stark von den angegebenen Werten abweichen, die CENTNERSZWER und STRENK sowie TRAUTZ und EHRMANN aus Dampfdruckkurven ermittelt haben. RUFF hatte sich mit seinen Angaben auf Untersuchungen von JAENCKNER [13] berufen, der aber nach Angaben von LUCHSINGER [14] kein $S_2F_2$ untersucht haben konnte.
Bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefel zur Darstellung von $SF_6$ und $S_2F_{10}$ entsteht nach DENBIGH und WHYTLAW-GRAY [15] als geringes Nebenprodukt ein Gas mit dem Siedepunkt von -50°, dessen Eigenschaften denjenigen ähnlich sind, die für $S_2F_2$ angegeben werden. Das Molekulargewicht dieser Verbindung zeigt nach fraktionierter Destillation den Wert 102,6 (theoretisch: 102,125 x). Neben $SF_6$, $SF_4$ und $S_2F_{10}$ wollen auch HARVEY [16] sowie LOWDERMILK [17] das $S_2F_2$ bei der gleichen Reaktion nachgewiesen haben.
Unter Anwendung von Metallfluoriden ($AgF_2$, $HgF_2$, $CuF_2$, $TiF_3$, $CoF_3$ und $PtF_4$) werden von HÜCKEL [18] Reaktionen mit Schwefel oder Dischwefeldibromid zur Darstellung des $S_2F_2$ untersucht. Die dabei erhaltene Verbindung wird als unbeständig und rasch zersetzlich charakterisiert. Nähere Angaben über

---

x): bezogen auf die relative Atom-Masse $^{12}C$.

andere Eigenschaften dieser Substanz fehlen.
Nach analytischen Untersuchungen und Gasdichtebestimmungen an Rohgasprodukten, die von DUBNIKOW und ZORIN [19] bei neuerlichen Reaktionen von Schwefel mit AgF, $PbF_2$ und $ZnF_2$ bei maximalen Temperaturen um 140° durchgeführt wurden, läßt sich die Zusammensetzung des Rohproduktes mit 86,4 % $S_2F_2$; 5,1 % $SF_2$; 4,2 % $SO_2$ und 4,3 % $SiF_4$ angeben. Da mit Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 650° eine Erniedrigung des Molekulargewichtes feststellbar ist, halten DUBNIKOW und ZORIN eine thermische Zersetzung des $S_2F_2$ für möglich.

Das erstmals von BARCELO und OTERO [20] vermessene IR-Absorptionsspektrum (Abb. 1) der nach dieser Methode präparierten Verbindung zeigt im Bereich von 2000 - 400 $cm^{-1}$ ein einfaches Spektrum mit vier Banden bei 1332, 807, 745 und 526 $cm^{-1}$.

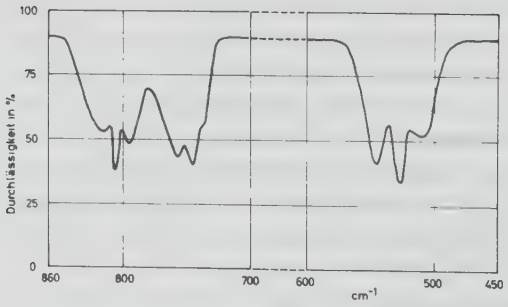



Abb. 1 IR-Spektrum von „$S_2F_2$" [20]

Auf Grund der Bandenlage und ihren Zuordnungen wird die Struktur mit FSSF vorgeschlagen. Jedoch wurde alsbald an diesen Messungen gezweifelt, da das angegebene IR-Spektrum mit jenem von Thionylfluorid, $SOF_2$, gut übereinstimmt, das O'LOANE und WILSON [21] vom reinen Thionylfluorid aufgenommen hatten. Diese Zweifel an ihren Meßergebnissen suchten OTERO und BARCELO [22] mit dem Hinweis zu entkräften, daß sich im IR-Spektrum gasförmiger Produkte der Reaktion von AgF mit Dischwefeldichlorid bei 250° die gleichen beschriebenen, charakteristischen Banden nachweisen lassen.
Daher ist es nicht unerklärlich, daß ähnliche IR-Spektren gasförmiger Zersetzungsprodukte des $SF_6$ bei Einwirkung von elektrischen Entladungen erhalten wurden, die man daher als $S_2F_2$ und $SF_2$ [23], [24] ansah. Die in einer Glasapparatur gewonnene Vergleichsprobe nach der von DUBNIKOW und ZORIN entwickelten Technik zeigte nach späteren Feststellungen von EDELSON [25] nur ein Gemisch von $SOF_2$ und $SiF_4$ [26] an. Kritische Zusammenfassungen der bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten Literatur sind bei CADY [27] und ROBERTS [28] zu finden.
In neuester Zeit haben voneinander unabhängige Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen [29], [30], [31] und [32] zu diesem Problem Ergebnisse erbracht, die geeignet erscheinen, die Existenz von $S_2F_2$ und $SF_2$ zu sichern.
Neben einer Darstellung von $S_2F_2$ [ als $S{=}SF_2$ [33] mit einem Schmelzpunkt von -164,6° [34] identifiziert] durch Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Kaliumfluorsulfinat $KSO_2F$ bei 145° [29], welches in seinen Eigenschaften als relativ thermisch stabil beschrieben wird, gelingt es unter sorgfältigem Ausschluß von Glas in einer Teflon-Apparatur die bei Umsetzung von Schwefel mit AgF entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte als $S_2F_2$ [30] zu identifizieren.
Bei der Reaktion von $NF_3$ mit Schwefel läßt sich unter mittleren Temperaturen ebenfalls das Auftreten von $S_2F_2$ beobachten [35].

Aus einem hochaufgelösten IR-Spektrum wird von BROWN [36] eine nichtplanare, dem $H_2O_2$ ähnliche Struktur für $S_2F_2$ abgeleitet. Die Darstellungsweise dieser Probe ist nicht bekannt.
Durch massenspektrometrische Untersuchungen sowie Mikrowellen-Messungen bei tiefen Temperaturen ($-80^o$) können von KUCZKOWSKI und WILSON [31], [32] zwei existente isomere Formen des $S_2F_2$ in den Strukturen als stabiles Thio-thionylfluorid $S{=}SF_2$ und als instabiles Difluordisulfan FSSF (mittlere Lebensdauer 15 Minuten) nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Aussagen glaubt nun auch SEEL [37] beide Isomere nur dann zu erhalten, wenn er S und AgF umsetzt. Die Struktur für FSSF ist dabei nach seiner Meinung mit den IR-Frequenzen $\nu_s$ (S-F) 713 $cm^{-1}$; $\nu_{as}$ (S-F) 680 $cm^{-1}$ und $\nu$(S-S) 610 $cm^{-1}$ [s38] ausreichend bewiesen. Eine Angabe über die Trennung der beiden isomeren Formen des $S_2F_2$ für diese entscheidenden IR-Untersuchungen wird nicht gemacht.

## 1.1 Aufgabenstellung

In Anbetracht der Literaturvielfalt über die Darstellung niederer Schwefelfluoride ist eine knappe Charakterisierung der Arbeitsmethodik schon dadurch möglich, daß hier nur unter vollständigem Ausschluß von Glas ein Weg zur Lösung dieses Problems gefunden werden kann.
Aus dieser Notwendigkeit wird eine komplette Hochvakuumanlage sowie verschiedene Reaktionsgefäße und Meßeinrichtungen aus den Werkstoffen Kupfer, Nickel und Teflon entwickelt.
Mehrere Autoren haben in den vergangenen 25 Jahren mehrfach die Reaktion zwischen Silber(I)fluorid und Schwefel zur Darstellung von $S_2F_2$ untersucht. Deshalb dient sie auch als Modell für Untersuchungen in diesem glasfreien System.

## 2. Die Apparatur

Die für alle Untersuchungen verwendete und in Abb. 2 schematisch wiedergegebene Hochvakuumapparatur besteht aus Kupferleitungen (10 x 1 und 6 x 1 mm), die mit „Bänninger-Lötfittings" als Bauelemente vakuumdicht verbunden werden.

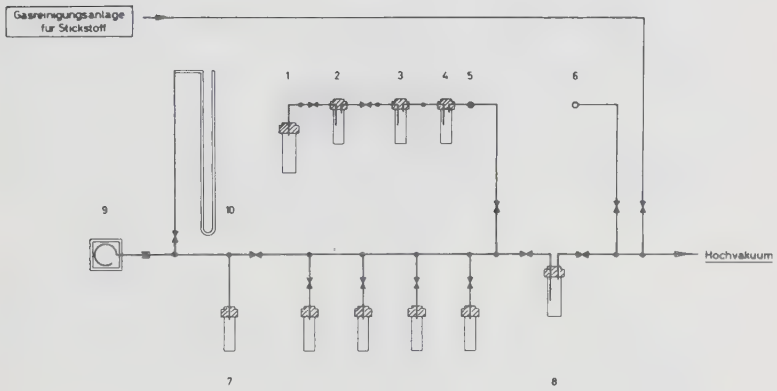



Abb. 2 Hochvakuumapparatur

Als Hähne eignen sich die Typen 482, 413 und 413 A von HOKE, die zur Absperrung von einzelnen Apparaturbereichen (auch gegen kleine Überdrücke) dienen. Außer zwei Normalschliff-Verbindungen aus Kupfer (5) (6), die bei besonderen Arbeitsvorgängen der Rohproduktdarstellung eine Überführung

der Reaktionsgase in die Apparatur gestatten, wurden alle Schliffverbindungen vermieden. Außerdem konnte an (5) auch die IR-Meßzelle angeschlossen werden.
Die Fallen sind aus Teflon [39] oder Hostaflon gedreht. Mit einer unter Spannung stehenden Profildichtung (Abb. 3), zwischen der man den konisch ausgebildeten Rand der Teflonfalle einspannt, gelingt eine vakuumfeste, jederzeit wieder lösbare Verbindung zwischen Falle und Apparatur.

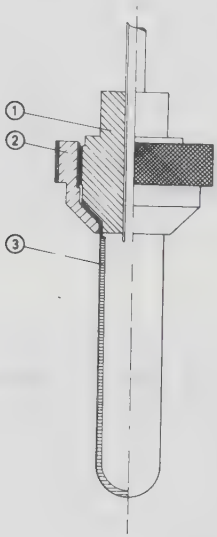



Abb. 3 Aufbau einer Teflonfalle
1 - Kupferkopf; 2 - Verschraubung aus Messing; 3 - Teflonfalle

Falle (7) dient zur Messung von Dampfdrucken an gereinigten Substanzen. Zu diesem Zweck ist das tote Volumen dieses Abschnittes der Anlage einschließlich Bourdon-Federmanometer (9) sehr klein gehalten. Zur Aufbewahrung, für Destillationen und für Zersetzungsreaktionen unter geringem Druck stehen weitere 4 Teflonfallen zur Verfügung.
Als Abschluß dieser Anlagenteile gegenüber dem Vakuumteil schützt die Kühlfalle (8) letzteren vor unmittelbarer Einwirkung von flüchtigen, fluorhaltigen Verbindungen. Der Übergang zwischen beiden Anlagenteilen wird über eine Einschmelzung von Vacon-12 auf Pyrexglas hergestellt.
Für die Abdichtung der verwendeten Reaktionsgefäße und deren Übergänge zur Hochvakuumanlage wurde ein Halofluorkohlenstoff-Fett KEL-F 90 sowie Halocarbon 25-10 M benutzt, das sich durch gute Schmiereigenschaften, besonders für Metall auf Metall, bei äußerster thermischer Stabilität auszeichnet. Eine vollständige Entfernung dieses Fettes ist durch organische Lösungsmittel möglich.

## 2.1 Druckmessungen

Die Bourdonfeder (160 mm Ø für 0-1 kg/cm$^2$ x) ist in ein Gehäuse mit gleichbleibender Temperatur derart eingebaut, daß die direkte Druckanzeige auf lichtoptischem Wege (Abbildung eines Spaltes) auf einer vergrößerten Skala mit einer Genauigkeit $\pm$ 1 Torr möglich ist. Zur Eichung und Kontrolle wird das Hg-Manometer (10) verwendet. Es wird eine lineare Druckabhängigkeit dieser Anzeige gefunden.

---

x): Hersteller Dr. E. Henschen GmbH., Stuttgart

Da bei allen Bourdonfedern geringe Einflüsse von elastomechanischen Eigenschaften (Hysterese) auf die angezeigten Absolutdrucke erwartet werden müssen, wird nur in der entspannenden Richtung der Feder gemessen. Dieser kleine Nachteil wird durch weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Gaseinbrüchen sowie dem fehlenden toten Gang in der Anzeige aufgehoben.
Vorschläge von ASSELMEYER [40] und MÜLLER [41], die Messungen von Totaldrucken unter extremen Bedingungen möglich machen, konnten wegen ihres zu kleinen günstigen Meßbereiches nicht aufgegriffen werden.

## 3. Darstellung von $S_2F_2$

Im Molverhältnis 2,2 : 1 werden Silber(I)fluorid und hochreiner Schwefel [x] unter Zugabe etwa der gleichen Menge von $CaF_2$ zur Auflockerung des Gemisches in einem Reaktionsgefäß aus Teflon (siehe Falle 1 in Abb. 2) im Vakuum erhitzt. Alle Ausgangsprodukte werden vorher getrennt im Vakuum bei 100-150° getrocknet.
Bei Temperaturen zwischen 130-150° entsteht auf diese Weise $S_2F_2$ mit Ausbeuten bei 60 % d.Th. (vgl. Tabelle 1).
Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden mit flüssigem Stickstoff [xx] abgeschreckt. Es wird ein kirschrot bis hellgelb verfärbter Feststoff erhalten, dessen charakteristische Färbung sich aber beim Aufwärmen bei etwa -150° spontan verliert. Es kann als sicher angenommen werden, daß diese Färbung des sonst farblosen $S_2F_2$ durch geringe Mengen an $S_2O$ [43] hervorgerufen wird, da Messungen der Elektronenspinnresonanz in flüssigem Stickstoff und flüssigem Wasserstoff keine Resonanzsignale und damit auch keine Hinweise auf die Existenz von Radikalen [44] ergeben haben.
Die mittlere Dichte des als Rohprodukt erhaltenen $S_2F_2$ wurde bei -90° zu 1,7 g/cm$^3$ bestimmt.

---

[x] C-Gehalt $< 10^{-6}$%; Restbestand im Nachlaß aus Untersuchungen von WARTENBERG's [42].

[xx] Das gesamte Vakuumsystem befindet sich in einer Stickstoffatmosphäre (nahtlos geschweißter Polyäthylensack), da auf diese Weise Rohprodukte mit geringstem $SOF_2$-Gehalt darstellbar sind. Infolge poröser (?) Eigenschaften von gekühltem Teflon scheint Sauerstoff bei Verwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel besonders gut zu diffundieren.

Tabelle 1

| Versuchs nummer | AgF g | S g | $CaF_2$ | Rohprodukt in g | % d.Th. | t°C max | Rk.-Dauer min | Reaktionsprodukte |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 8,9+ | 4,5 | - | - | - | 125 | 90 | $SF_6$,$SF_4$,$SOF_2$, |
| 2. | 4,0+ | 2,0 | - | - | - | 110 | 60 | dto. |
| 3. | 6,0° | 3,0 | + | - | - | 135 | 120 | $SF_4$,$SOF_2$, |
| 6. | 6,0 | 3,0 | + | - | - | 145 | 150 | $S_2F_2$,$SOF_2$, |
| 10. | 25,0 | 11,0 | + | 3,5 | 34,0 | 140 | 180 | dto. |
| 14. | 25,0 | 10,0 | + | - | - | 135 | 270 | dto. |
| 16. | 25,0 | 10,0 | + | - | - | 150 | 300 | dto. |
| 17. | 30,0 | 12,0 | + | - | - | 165 | 240 | dto. |
| 20. | 30,0 | 11,0 | + | 6,9 | 65,0 | 150 | 360 | dto. |
| 21. | 30,0 | 10,0 | + | 4,9 | 46,5 | 135 | 120 | $S_2F_2$,wenig $SOF_2$ |
| 23. | 32,0 | 10,0 | + | 7,8 | 73,5 | 175 | 360 | dto. |
| 24. | 15,0 | 5,0 | + | 2,3 | 43,5 | 130 | 90 | dto. |
| 28. | 40,0 | 12,0 | + | 6,5 | 61,0 | 135 | 360 | dto. |
| 30. | 30,0 | 10,0 | + | 7,5 | 71,0 | 140 | 480 | dto. |
| 32. | 30,0 | 10,0 | + | 6,1 | 57,5 | 150 | 480 | dto. |

+ mit $AgF_2$ (Mitführungsmethode, Trägergas: Stickstoff)

° ab Versuch 3 werden die Rohprodukte im Hochvakuum kondensiert.

## 3.1 Zersetzungsreaktionen

Die Rohprodukte werden zur Untersuchung der Zersetzungsreaktion in Bomben aus Pyrexglas, Quarz, Nickel oder Teflon im Vakuum einkondensiert. Besonders haben sich dabei die kleinen Teflondruckbomben (Abb. 4) bewährt, die mit einem totalen Gewicht von 58 g und einem Effektivinhalt von ~ 2 ml auch für analytische Untersuchungen sehr brauchbar sind. Sie wurden gefahrlos für Drucke bis 50 atü verwendet. Verfolgt man quantitativ die bei Raumtemperatur

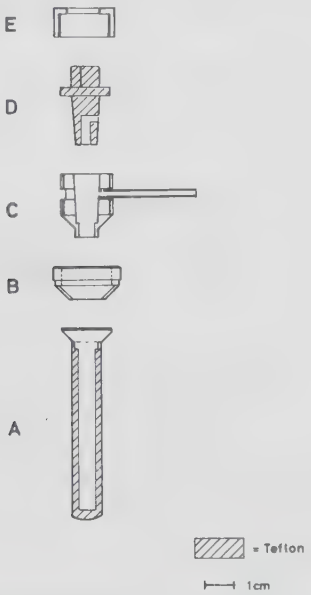



Abb. 4 Druckbombe aus Teflon
A - Teflonkörper, B und E - Verschraubungen
C - Ventilsitz, D - Teflonventil

schon nach einigen Stunden beendete Zersetzungsreaktion des $S_2F_2$, wobei Schwefel in besonders schön kristalliner und feinst verteilter Form ausgeschieden wird, so läßt sich aus den erhaltenen, reproduzierbaren Werten dieser Reaktion eindeutig der Zerfall nach

$$S_2F_2 \longrightarrow SF_2 + S \qquad (1)$$

formulieren.

Der Anteil der bei der Zersetzung entstehenden flüchtigen und analytisch als $SF_2$ bestimmten Produkte beträgt theoretisch 68,58 %; der des Schwefels 31,40 %. In Tabelle 2 sind unter Angabe des verwendeten Bombenmaterials die gefundenen Zersetzungsverhältnisse gemäß Gleichung (1) angegeben.

Zur Kontrolle der ausgewogenen Schwefelwerte wurde dieser nach der Methode von JÄRVINEN [45] zu $SO_4^{2-}$ oxidiert und dann gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 2

| Bomben material | Total- einwaage | Schwefel auswaage | % | $SF_2$- auswaage | % | Mol.- Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quarz | 1,2325 g | 0,4018 g | 32,6 | 0,8307 g | 67,5 | - |
| Teflon | 1,2829 g | 0,3223 g | 25,1 | 0,9606 g | 74,8 | 83,7 |
| Teflon | 0,2897 g | 0,0877 g | 30,3 | 0,2020 g | 69,8 | 71,9 |
| Teflon | 0,4798 g | 0,1521 g | 31,8 | 0,3277 g | 68,2 | - |
| Teflon | 0,9088 g | 0,2882 g | 31,8 | 0,6206 g | 68,3 | - |
| Teflon | 0,6182 g | 0,2079 g | 32,4 | 0,4100 g | 67,6 | 71,1 |

## 3.2 Reaktionen mit Glas

Mit scharf getrocknetem Quarz (ausgeheizt im Vakuum bei 200-300°) tritt bei Raumtemperatur keine nennenswerte Reaktion zwischen $S_2F_2$ oder $SF_2$ ein. Jedoch ist Pyrexglas für Untersuchungen der Zersetzungsreaktion des $S_2F_2$ unbrauchbar, da hier selbst bei tieferen Temperaturen (-30°) unter spürbarer Erwärmung Reaktion mit

$S_2F_2$ oder $SF_2$ einsetzt.
In allen untersuchten gasförmigen Zersetzungsprodukten wurde durch das IR-Spektrum $SF_4$, $SOF_2$ und $SiF_4$ nachgewiesen sowie außerdem elementarer Schwefel beobachtet. Ein Auftreten von $SO_2$ bei der Reaktion von $S_2F_2$ mit Glas konnte nicht festgestellt werden.

### 3.3 Reaktion mit Fluorwasserstoff

In einer Teflondruckbombe werden wasserfreier Fluorwasserstoff und $S_2F_2$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit kann in den flüchtigen Produkten neben geringen Anteilen von $SOF_2$ nur noch $SF_4$ nachgewiesen werden.

### 3.4 Reaktion mit $NH_4Cl$

Läßt man auf $NH_4Cl$ (über $P_2O_5$ getrocknet) $S_2F_2$ bei Temperaturen um 0-20° während 36 Stunden in einer Teflon-Druckbombe einwirken, so enthalten die Reaktionsprodukte $S_2Cl_2$, S, $SF_4$, $NH_4F$ und geringe Mengen an $NH_4Cl$.

### 3.5 Reaktion mit $N_2F_4$

Werden $N_2F_4$ und $S_2F_2$ im molaren Verhältnis in einer Nikkel-Druckbombe während 24 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt, so kann durch das IR-Spektrum in der Gasphase $NF_3$ als Hauptprodukt erkannt werden. Es entsteht außerdem Schwefel. Durch diese Beobachtungen scheint das fluorierende Verhalten des $S_2F_2$ dem des $N_2F_2$ [46] ähnlich zu sein.

### 3.6 Molekulargewicht

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde ein Gaswägekolben aus Neusilber (Wandstärke 0,3 mm, V = 314,22 ml) mit dem in Abb. 4 angegebenen Teflonventil benutzt. Dieser Kolben wog komplett 87,2 g.
Bei rascher Arbeitsweise unmittelbar im Anschluß an die

beendete Darstellungsreaktion können Molekulargewichte von 98-100 für $S_2F_2$ (berechnet 102, 125) bestimmt werden, die in Tabelle 3 als Auswahl wiedergegeben sind.

Tabelle 3

| Gaseinwaage | p in Torr | t °C | T °K | Mol.-Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| 0,2860 g | 168 | 17,8 | 290,95 | 98,3 |
| 0,1016 g | 60 | 18,0 | 291,15 | 97,9 |
| 0,1598 g | 99 | 18,7 | 291,85 | 93,5 |
| 0,0987 g | 60 | 18,8 | 291,95 | 95,4 |

Wärmt man zu Probennahmen das Rohprodukt öfters auf, so werden stets durch die beginnende Zersetzungsreaktion gemäß Gleichung(1) tiefere Molgewichtswerte gefunden, die sich offensichtlich nur aus den Molekulargewichten von $S_2F_2$ und $SF_2$ (102,125 und 70,06) zusammensetzen können, da gleichzeitig durch das IR-Spektrum die Anwesenheit größerer Mengen $SOF_2$ auszuschließen war.
Untersuchungen von SEEL [29], der einen Zerfall des $S_2F_2$ gemäß der Gleichung

$$2\ S_2F_2 \longrightarrow 3/8\ S_8 + SF_4 \qquad (2)$$

beobachten konnte, lassen sich durch Bestimmung der Druckverhältnisse bei der Zersetzung von $S_2F_2$ in dem oben angegebenen Sinne nicht bestätigen.
Es wurde zu diesem Zweck in den Molekulargewichtskolben $S_2F_2$ bei genau bekannten Drucken einkondensiert und diese Druckwerte nach Ablauf von 12-48 Stunden kontrolliert. Sollte je unter normalen Bedingungen eine Zersetzung nach der von SEEL angenommenen Weise ablaufen, müssen Werte für eine Volumenkontraktion erwartet werden, die einem Verhältnis von 2:1 entsprechen.
In Tabelle 4 sind die gemessenen Verhältnisse für eine Untersuchungsreihe wiedergegeben, deren Ergebnis mit dem

bereits eingehend diskutierten Zerfall nach Gleichung(1) gut zu vereinbaren ist.

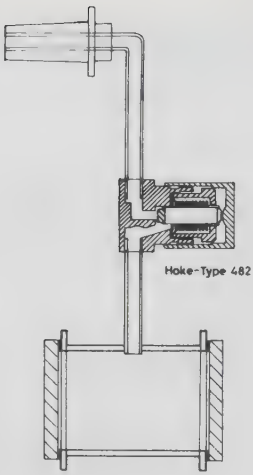
Tabelle 4

| p (Torr) vorgegeben | p (Torr) wiedergefunden | Dauer Stunden |
|---|---|---|
| 408 | 409 | 15 |
| 203 | 214 | 12 |
| 118 | 124 | 48 |

In parallel durchgeführten Blindversuchen wurde festgestellt, daß der verwendete Molekulargewichtskolben während 20 Stunden zwischen 2-4 Torr an Luft aufgenommen hatte.

## 3.7 Das IR-Spektrum

Zu Messungen mit den PERKIN-ELMER Infrarot-Spektrographen Modell 125 und 137 E wird die in Abb. 5 gezeigte Küvette benutzt.
Diese Meßzelle besteht aus einem Silverin-Körper (Schichtdicke 50 mm), der mit einem HOKE-Hahn versehen ist und durch Normalschliff 14,5 an die Hochvakuumanlage angeschlossen werden kann.
Als Fenster werden polierte AgCl-Platten (42 x 5 mm) verwendet, die sich durch weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber den untersuchten Substanzen sowie einen großen Durchlässigkeitsbereich (bis 25 $\mu$) auszeichnen.
Zum Schutz der AgCl-Fenster vor Tageslicht sind zwei Schutzkappen aufgesteckt. Zwischen Küvette und den Fenstern befinden sich Mipolam-Ringe als Korrosionsschutz.




mit Halterung für
Perkin-Elmer Jnfracord
Modell 137 E

Abb. 5 IR-Meßzelle

Ein vom gereinigten $S_2F_2$ aufgenommenes IR-Spektrum (Abb. 6) zeigt neben geringen Verunreinigungen an $SOF_2$ - Bandenlage u.a. bei: 530, 748, 806 $cm^{-1}$ [21] - hauptsächlich Absorption im Bereich von ~ 670-800 $cm^{-1}$. Die beobachteten Banden sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 5

| $cm^{-1}$ | Intensität | $cm^{-1}$ | Intensität | $cm^{-1}$ | Intensität |
|---|---|---|---|---|---|
| 520 | schw | 680 | schw | 717 | sst |
| 530 | m | 685 | st | 726 | m |
| 545 | schw | 690 | schw | 730 | m |
| 667 | schw.Sch. | 695 | sst | 755 | m |
| 672 | sschw.Sch. | 705 | m | 760 | sst |
| 677 | sschw.Sch. | 710 | schw.Sch. | 767 | sst |

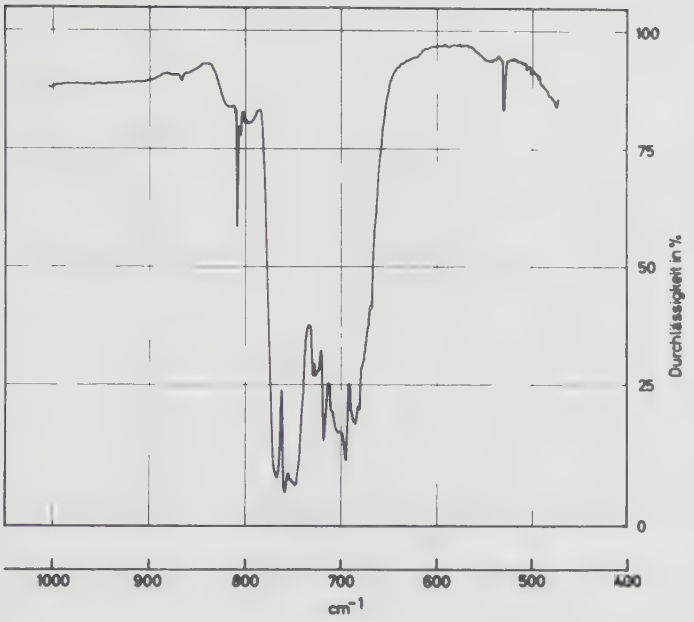



Abb. 6 IR-Spektrum von $S_2F_2$
(5 cm, 10 Torr)

Zweifellos scheint das in Abb. 6 wiedergegebene IR-Spektrum die Absorptionsbanden der beiden isomeren Formen zu enthalten.
Da es in seinen Konturen nur teilweise dem von SEEL [29] für $S{=}SF_2$ angegebenen Spektrum entspricht, können einige Frequenzen folgenden Schwingungen zugeordnet werden.

| IR-Bande ($cm^{-1}$) | Struktur | Intensität | P-R-Abstand ($cm^{-1}$) | Zuordnung |
|---|---|---|---|---|
| 767 | Typ A | sst. | | |
| 760 | (P-Q-R) | sst. | 12 | $\nu_1$(S-$F_{sym.}$) |
| 755 | | m | | |
| 726 | Typ B | m | | |
| 717 | (P-Q-R) | sst. | 16 | $\nu_5$(S-$F_{asym.}$) |
| 710 | | sch.Sch. | | |
| 705 | Typ A | m | | |
| 695 | (P-Q-R) | sst. | 15 | $\nu_2$(S=S) |
| 690 | | sch. | | |

Die Deformationsschwingungen $\nu_3$,$\nu_6$ und $\nu_4$ von $S{=}SF_2$ werden sicher für den Bereich von 300-450 $cm^{-1}$ zu erwarten sein.
In den Tabellen 6 und 7 sind einzelne Schwingungscharakteristika zusammengefaßt.

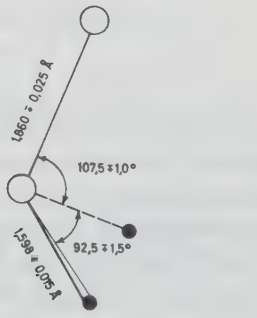
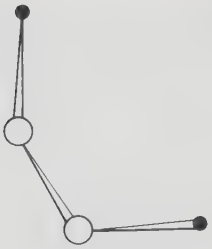



Abb. 7
Struktur von
Thio-thionylfluorid [31]

Tabelle 6

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Konfiguration | | $S{=}SF_2$ | | |
| Symmetriegruppe | | $C_s$ | | |
| Trägheitsmomente | | | | |
| $I_A$ ($\cdot 10^{-40} g \cdot cm^2$) | | 103 | | |
| $I_B$ | | 213 | | |
| $I_C$ | | 278 | | |
| IR-Banden | | Typ A<br>symmetrisch<br>P-Q-R-Zweig<br>gl.intensiv<br>P-R-Abstand<br>$\sim 15\ cm^{-1}$ | Typ B<br>asymmetrisch<br>kein zentraler<br>Q-Zweig<br>P-R-Abstand<br>$\sim 12\ cm^{-1}$ | Typ C<br>dominierender<br>Q-Zweig<br>P-R-Abstand<br>$\sim 22\ cm^{-1}$ |
| S-F | Valenz | $\nu_1$ | $\nu_5$ | |
| S=S | Valenz | $\nu_2$ | | |
| FSF | deform. | $\nu_3$ | $\nu_6$ | |
| $F_2SS$ | deform. | | | $\nu_4$ |



○ = Schwefel
● = Fluor

Abb. 8 Struktur
von Difluordisulfan

Tabelle 7

| | | |
|---|---|---|
| Konfiguration | F-S-S-F | |
| Symmetriegruppe | $C_2$ | |
| Trägheitsmomente | | |
| $I_A$ ($\cdot 10^{-40}$ g·cm$^2$) | 45 | |
| $I_B$ | 182 | |
| $I_C$ | 197 | |
| IR-Banden | symmetrisch perpendicular einzeln ausgeprägt | asymmetrisch parallel P-Q-R-Zweige gl. intensiv P-R-Abstand $\sim 14$ cm$^{-1}$ |
| S-F Valenz | $\nu_1$ | $\nu_5$ |
| S-S Valenz | $\nu_2$ | |
| FSSF deform. | $\nu_3$ | $\nu_6$ |
| Torsion | $\nu_4$ | |

Infolge Überlagerung von Schwingungsfrequenzen ist eine eindeutige Zuordnung von $\nu_1$ und $\nu_5$ zwischen 667-767 $cm^{-1}$ nicht möglich. Dagegen darf man annehmen, daß nach Vergleich von allen bislang den ν(S-S)-Schwingungen im $H_2S_2$, $S_2Br_2$, $S_2Cl_2$, $(CH_3)_2S_2$ und $(C_2H_5)_2S_2$ zugeordneten Frequenzen $\nu_2$ im FSSF zwischen 400-500 $cm^{-1}$ auftreten sollte. Infolge zu geringer Intensität ist ν(S-S) allgemein sehr schwer erkennbar.

| IR-Bande ν(S-S) ($cm^{-1}$) | Literaturzitat |
|---|---|
| 520 | 47),48) |
| 517 | 49) |
| 509 | 50),51) |
| 430-490 x) | 52) |
| 443 | 53) |

x) in homologen Reihen darin engere Bereiche.

## 3.8 Schmelzpunktsbestimmung

Vorgereinigtes und durch IR-Spektren kontrolliertes $S_2F_2$ wird zur Bestimmung des Schmelzpunktes in jeweils kleine Quarzbömbchen eingeschmolzen und mit einem verschlossenen Mantelgefäß in einen Klarsicht-Dewar eingebracht. Die Temperaturkurve und ihre Haltepunkte wird mit einem Eisen-Konstanten-Thermoelement (in Serie geschaltet und geeicht) aufgenommen. Aus zusammen 3 verschiedenen Meßwertereihen ergibt sich dann ein mittlerer Schmelzpunktswert für $S_2F_2$ zu -98 bis -99°.
Trägt man diesen gefundenen Wert innerhalb der Reihe

$$O_2F_2 - OSF_2 - S_2F_2$$

in Abhängigkeit der Schmelztemperatur graphisch auf, so liegen alle Schmelzpunkte dieser Verbindungen auf einer Geraden.

Abb. 9
Schmelzpunktsbestimmung von $S_2F_2$

Unvoreingenommen ist aus diesem Verlauf eine vernünftige Schmelzpunktsangabe erkennbar. Der von GÖLITZ [34] mit -164,6° (Methode nach STOCK) angegebene Schmelzpunkt erscheint schon deshalb unglaubwürdig tief, da zur Schmelzpunktsbestimmung ein Polypropylenstab mit Weicheisenkern (Totalabmessungen 125 x 9 mm !) verwendet worden ist, dessen großes Eigengewicht für diese Methode mit Sicherheit ungeeignet erscheint.

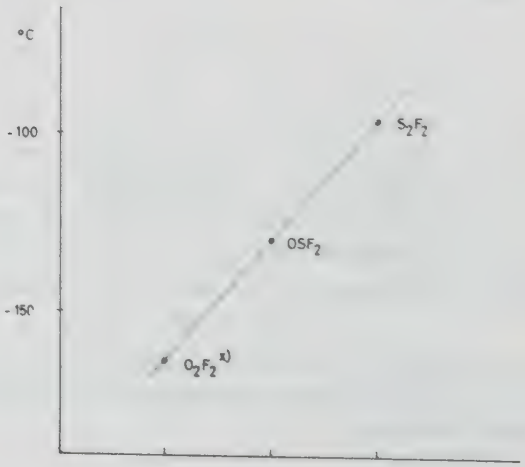



Abb. 10
Schmelzpunkte in homologer Reihe.
x)nach STRENG [54]
Fp.: -163,45°

## 3.9 Dampfdruckmessungen

Die unter statischen Bedingungen gemessenen Dampfdrucke von $S_2F_2$ sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt und in Abbildung 11 graphisch dargestellt.

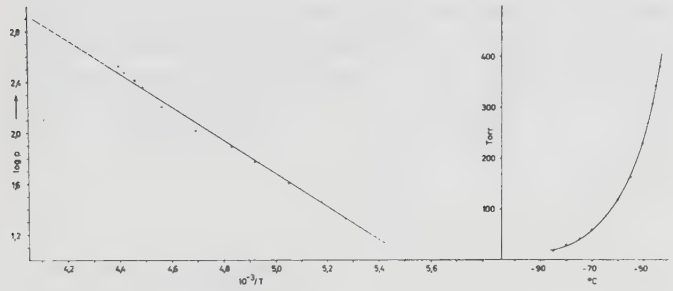



Abb. 11 Dampfdruckkurve von $S_2F_2$

Tabelle 8

| $t^{\circ}C$ | $T\ ^{\circ}K$ | $1/T$ | p(Torr) | log p |
|---|---|---|---|---|
| -85,0 | 188,15 | $5{,}31 \cdot 10^{-3}$ | 17,0 | 1,23045 |
| -83,5 | 189,65 | 5,27 | 21,0 | 1,32222 |
| -80,0 | 193,15 | 5,18 | 29,0 | 1,46240 |
| -75,0 | 198,15 | 5,05 | 40,0 | 1,60206 |
| -70,0 | 203,15 | 4,92 | 59,5 | 1,77452 |
| -66,0 | 207,15 | 4,83 | 79,0 | 1,89763 |
| -60,0 | 213,15 | 4,69 | 118,0 | 2,07188 |
| -55,0 | 218,15 | 4,58 | 162,0 | 2,20952 |
| -50,5 | 222,65 | 4,49 | 230,0 | 2,36173 |
| -49,0 | 224,15 | 4,46 | 268,0 | 2,42813 |
| -47,0 | 226,15 | 4,42 | 306,0 | 2,48572 |
| -46,0 | 227,15 | 4,40 | 343,0 | 2,53529 |

Nach dieser Abhängigkeit dürfte der Siedepunkt von $S_2F_2$ etwa $-26^{\circ}$ (extrapoliert) betragen.
Im angegebenen Meßbereich kann für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur die Gleichung

$$\log p = -1321/T + 5{,}334$$

aufgestellt werden.
Für die molare Verdampfungswärme ergibt sich $\Delta H = 6 \cdot 10^3$ cal/Mol, die molare Verdampfungsentropie (TROUTON-Konstante) wird zu $\Delta S = 24{,}4$ cal/Grad · Mol berechnet.

4. Darstellung von $SF_2$

Auf Grund einer allgemeinen Analogie zu den entsprechenden Schwefelchloriden ist die Existenz von $SF_2$ [10), 12), 14), 19), 23)] erwartet worden, obgleich bislang $SF_2$ hauptsächlich in Gemischen mit $SF_4$ und $S_2F_2$ erhalten werden konnte. Die durch thermischen Zerfall oder bei Einwirkung elektrischer Entladungen bei gleichzeitiger Schwefelabscheidung aus $S_2F_2$ erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte sind schwefelärmer als $S_2F_2$ und werden einzig aus diesem Grunde als $SF_2$ angesehen.
Für die bereits erwähnte thermische Zersetzungsreaktion von

$$S_2F_2 \longrightarrow SF_2 + S$$

werden die Bedingungen für diesen Reaktionsablauf bestimmt und der rein zeitliche Ablauf dieser Reaktion in Quarz- und Pyrexglasbomben untersucht.
Die einkondensierte $S_2F_2$-Menge wurde jeweils mit einem Kältebad von -80° (Petroläther-slush) rasch aufgeschmolzen. Überläßt man nun die vollständig farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit in der Bombe bei Raumtemperatur sich selbst, so kann schon nach kurzer Zeit während zunehmender Gelbfärbung der Probe eine Ausbildung von zwei scharfabgegrenzten Schichten beobachtet werden. Diese Flüssigkeiten sind auch durch Schütteln nicht miteinander mischbar. Die obere Phase - etwa 1/3 des Gesamtvolumens - besitzt dann eine rötlich-dunkle Färbung und in dieser Zone beginnt stets die Schwefelausscheidung.
Bei -40 bis -30° scheint die Abscheidung des feinstkristallinen Schwefels beendet, während die verbleibende Flüssigkeit heftig zu sieden beginnt. Sie konnte in besonders gebauten Quarzbömbchen an einer anderen Stelle des Systems als farblose Flüssigkeit kondensiert werden.
Ein Einfluß von Licht [14)] auf diesen Reaktionsablauf ist nicht feststellbar.

Mit diesen Versuchen ist es bislang nicht befriedigend gelungen, eine einheitliche Substanz durch Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten zu isolieren, obwohl eigens Vorrichtungen für eine Tieftemperaturtrennung unter Druck verwendet wurden.
LUCHSINGER [14], x) hatte schon einen ähnlichen Zersetzungsvorgang an einer Probe beobachten können. Nach seinen Angaben enthielt sie aber 3 verschiedene, durch scharfe Schichtenbildung charakterisierte Flüssigkeiten.
In den gasförmigen Zersetzungsprodukten des $S_2F_2$ wird durch Massenspektroskopie ein Peakhöhen-Verhältnis von $SF_2$ : $S_2F_2$ mit 8 : 1 gefunden. Diese Probe wird außerdem auch gaschromatographisch aufgetrennt und dabei neben einem starken Peak noch zwei schwächere Peaks erhalten. Durch Vergleich der Retensionszeiten für $SF_4$ und $SOF_2$ unter unveränderten Bedingungen ist der Hauptpeak mit hoher Wahrscheinlichkeit nur dem $SF_2$ zuzuordnen. Der Anteil des $SF_2$ beträgt in der untersuchten Probe danach mehr als 85 %.
Für die Auftrennung wurde eine Säule mit Fluorolube (KEL-F) 15 % auf Teflon 42/60 im BECKMANN GC-1 Gaschromatographen (Trägergas Helium, 41 ml/min. bei 40°) verwendet.

---

x) vgl. auch Gmelin Handbuch der anorg.Chem., Syst.Nr.9, Teil B, 8.Auflage, Verlag Chemie 1963.

## 4.1 Molekulargewichtsbestimmung

Die für $SF_2$ erhaltenen Molekulargewichte (Tabelle 9) stimmen mit dem errechneten Wert von 70,06 recht gut überein.

Tabelle 9

| Gaseinwaage | p in Torr | t°C | T°K | Mol.-Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| 0,1288 g | 105 | 19,5 | 292,70 | 71,9 |
| 0,4097 g | 404 | 19,0 | 292,15 | 71,1 |
| 0,2164 g | 202 | 20,4 | 293,6 | 75,2 |
| 0,1257 g | 118 | 22,8 | 295,95 | 75,6 |
| 0,1220 g | 118 | 22,6 | 295,7 | 73,6 |

## 4.2 Reaktion mit Fluorwasserstoff

Frisch dargestelltes $SF_2$ wird in einer Teflon-Druckbombe mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt und auch hierbei entsteht $SF_4$, das neben etwas $SOF_2$ in der Gasphase durch das IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 10

| HF in g | $SF_2$ in g | t °C | Dauer | S-Auswaage | S(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2645 | 0,4368 | 20 | 100 h | 0,0862 | 19,8 |
| 0,1431 | 0,5212 | 20 | 20 h | 0,1046 | 20,1 |

Für eine Umsetzung von

$$2\ SF_2 \longrightarrow SF_4 + S \qquad (3)$$

errechnet sich der auf die vorgegebene $SF_2$-Menge bezogene Schwefelanteil mit 22,9 %.

## 4.3 Analytische Untersuchungen

Zur quantitativen Analyse der nach der Gleichung (1) entstandenen flüchtigen Produkte wurden diese in eine Quarz- oder Teflonbombe einkondensiert und nach der Wägung mit 4 n NaOH in einem geschlossenen System (Kolben) vollständig hydrolysiert. Dabei scheidet sich in geringen Mengen elementarer Schwefel [55] aus, der nach Filtration durch eine Fritte G 4 bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Außerdem wird auch nach JÄRVINEN [45] zu $SO_4^{2-}$ oxidiert und dieses bestimmt.

Das Filtrat wird auf 500 ml in einem Meßkolben aufgefüllt. In der alkalischen Lösung ist $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$, aber kein $SO_4^{2-}$ enthalten.

Fluorid wird mit $CaCl_2$ (10 % wäßrige Lösung) und $(C_6H_5)_3SnCl$ [56), 57)] (2 % alkoholische Lösung) gefällt und die geglühten bzw. getrockneten Niederschläge von $CaF_2$ oder $(C_6H_5)_3SnF$ zur Auswaage gebracht.

Zur Schwefelbestimmung wird die eingemessene Probe vor der Fällung mit $BaCl_2$ auf dem Wasserbad dreimal mit konzentrierter HCl unter Zusatz von $H_2O_2$ zur Trockne gebracht. Die Fällung erfolgt dann in schwach essigsaurer Lösung.

Einwaage: 0,3400 g $SF_2$,

Hydrolyse-Schwefel: 0,0094 g = 2,76 % S

| | | | |
|---|---|---|---|
| Auswaage: | $CaF_2$ (F=0,4867) | 0,0764 g/100 ml | = 54,4 % F |
| | | 0,0798 g/100 ml | = 57,0 % F |
| | $(C_6H_5)_3SnF$ | 0,1819 g/ 25 ml | = 55,0 % F |
| | (F=0,05149) | 0,1822 g/ 25 ml | = 55,1 % F |
| | $BaSO_4$ | 0,1043 g/ 50 ml | = 42,1 % S |
| | (F=0,1373) | 0,1073 g/ 50 ml | = 43,2 % S |
| | $\sum S$ | 42,1 + 2,76 | = 44,86 % S |
| | | 43,2 + 2,76 | = 45,96 % S |

Einwaage: 0,5466 g $SF_2$,

Hydrolyse-Schwefel: 0,0178 g = 3,25 % S

Auswaage: $CaF_2$ 0,1307 g/100 ml = 58,1 % F

0,1259 g/100 ml = 55,9 % F

Einwaage: 1,8333 g $SF_2$,

Auswaage: $CaF_2$ 0,2173 g/ 50 ml = 57,5 % F

0,2172 g/ 50 ml = 57,5 % F

Einwaage: 0,5299 g $SF_2$,

Hydrolyse-Schwefel: 0,0146 g = 2,78 % S

Auswaage: $BaSO_4$ 0,1573 g/ 50 ml = 40,8 % S

0,1585 g/ 50 ml = 41,1 % S

$\sum$ S 40,8 + 2,78 = 43,58 % S

41,1 + 2,78 = 43,88 % S

Für $SF_2$ wird berechnet: 45,76 % S und 54,24 % F.

4.4 IR-Spektrum

In Abb. 12 wird ein Spektrum wiedergegeben, das recht anschaulich die rasche Eigenzersetzlichkeit des $S_2F_2$ durch das Verschwinden von einzelnen Absorptionsbanden zeigt.

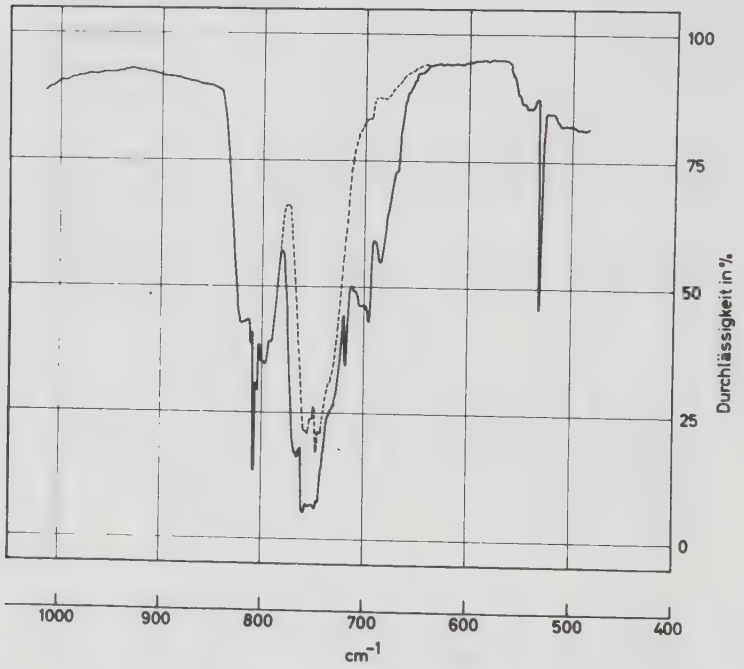



Abb. 12
IR-Spektrum von $S_2F_2$
(Druck 12 Torr, 5 cm)

——— 1. Messung
----- 2. Messung
(nach 30 Minuten)

Es sollte anzunehmen sein, daß bei dieser Zersetzung dann die IR-Banden von $SF_2$ auftreten. Aber offensichtlich verdecken teilweise Banden von $SOF_2$ und $S{=}SF_2$ die des $SF_2$. Versuche, wenigstens die Banden von $S{=}SF_2$ durch Reaktion mit $BF_3$ (Bildung von $SF_4 \cdot BF_3$) auszulöschen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da auf diese Weise nur wenig strukturierte Banden-Rümpfe bei 740 und 697 $cm^{-1}$ freigelegt werden konnten. Das diese Banden wahrscheinlich die von $SF_2$ ($\nu_1$ und $\nu_3$) sein könnten, wird aus dem Verschwinden der Banden bei Zugabe von Sauerstoff in die Küvette angenommen.

Durch die Molekülstruktur bedingt sollten die S-F-Valenzschwingungen im Bereich von 650-800 $cm^{-1}$ zu finden sein, während die $SF_2$-Deformationsbande $< 400$ $cm^{-1}$ auftreten müßte.

Tabelle 11

| Konfiguration | $SF_2$ | |
|---|---|---|
| Symmetriegruppe | $C_{2v}$ | |
| Trägheitsmomente | | |
| $I_A$ ($\cdot 10^{-40} g \cdot cm^2$) | 31 | |
| $I_B$ | 95 | |
| $I_C$ | 126 | |
| IR-Banden | Typ A symmetrisch | Typ B asymmetrisch |
| | P-Q-R-Zweig gl.intensiv | kein zentraler Q-Zweig |
| | P-R-Abstand $\sim 19$ $cm^{-1}$ | P-R-Abstand $\sim 22$ $cm^{-1}$ |
| S-F Valenz | $\nu_1$ | $\nu_3$ |
| $SF_2$ deform. | $\nu_2$ | |

## 4.5 Dampfdruckmessungen

Für den Dampfdruck über $SF_2$ werden die folgenden Werte gemessen.

Tabelle 12

| t°C | T °K | 1/T | p(Torr) | log p |
|---|---|---|---|---|
| -97,0 | 176,15 | $5{,}68 \cdot 10^{-3}$ | 12,0 | 1,07918 |
| -86,0 | 187,15 | 5,34 | 32,0 | 1,50515 |
| -78,0 | 195,15 | 5,12 | 60,0 | 1,77815 |
| -71,0 | 202,15 | 4,95 | 95,0 | 1,97772 |
| -69,0 | 204,15 | 4,90 | 110,0 | 2,04139 |
| -66,0 | 207,15 | 4,83 | 132,0 | 2,12057 |
| -63,0 | 210,15 | 4,76 | 156,0 | 2,19312 |
| -61,0 | 212,15 | 4,71 | 178,0 | 2,25042 |
| -54,5 | 218,65 | 4,57 | 249,0 | 2,39620 |
| -51,0 | 222,15 | 4,50 | 295,0 | 2,46982 |
| -49,0 | 224,15 | 4,46 | 340,0 | 2,53148 |
| -47,0 | 226,15 | 4,42 | 370,0 | 2,56820 |

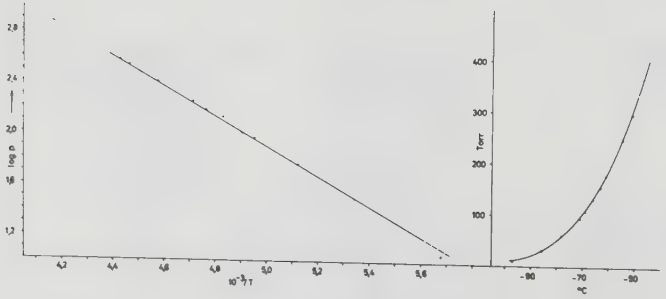



Abb. 13 Dampfdruckkurve von $SF_2$

Die molare Verdampfungswärme berechnet sich daraus zu $\Delta H = 5{,}3 \cdot 10^3$ cal/Mol, während für die molare Verdampfungsentropie (TROUTON-Konstante) ein Wert von $\Delta S =$ 21,9 cal/Grad·Mol (Siedepunkt zu etwa $-31^\circ$ extrapoliert) bestimmt wird.
Für die Abhängigkeit zwischen Temperatur und Druck gilt dann die Beziehung

$$\log p = -1161/T + 4{,}788$$

5. Bestimmung der Molekülgröße

Alle massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem ATLAS-CH 4-Massenspektrometer (einfach fokussierender NIER-Typ mit magnetischem Sektorfeld von 60° Ablenkungswinkel) durchgeführt. Mit einer Beschleunigungsspannung für die Ionen von 3000 V erfolgt die Ionisierung durch Elektronenstoß in der AN 4 - Quelle. Die Elektronenenergie betrug, abgesehen von den Appearance-Messungen, stets 70 eV.

Man verdampft Proben von $S_2F_2$ oder $SF_2$ zunächst in ein Gasvorratsgefäß (Einlaßbehälter) und führt sie von dort durch eine feine Golddüse in die Ionisationskammer und zur Ionenquelle[x]. Um ein konstantes und auswertbares Spektrum zu erhalten, soll in dem Einlaßbehälter ein Dampfdruck von $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ Torr bestehen.
Zunächst wurde bei tieferen Temperaturen (Probenbehälter 25°, Elektronenquelle 150°) gemessen, weil die Hoffnung bestand, daß die mittlere Lebensdauer der Moleküle unter den Betriebsbedingungen beim Einlaßvorgang zur Aufnahme eines vollständigen Spektrums ausreicht.
Die Massenspektren haben mit sehr großer Sicherheit ergeben, daß Moleküle der Zusammensetzung $S_2F_2$ und $SF_2$ tatsächlich in der Substanz vorliegen. Die Ionenströme von $S_2F_2$ und $SF_2$ verhalten sich in allen untersuchten Rohprodukten wie 10:1. Außerdem ergaben die anderen Peaks wertvolle Aufschlüsse über die sonst noch auftretenden und primär vorhandenen Substanzen sowie die durch den Ionisierungsprozeß neu entstandenen Bruchstückionen.

---

[x]) Über massenspektrometrische Untersuchungen mit einer neuen „Feldionisationsquelle" und deren Vorteile berichtet BECKEY [58].

Tabelle 13

$S_2F_2$-reiches Rohprodukt.

| Massenzahl | Masse | rel.Peakhöhe bei 1.Fraktion | 2.Fraktion |
|---|---|---|---|
| 108 | $SF_4^+$ | -- | 1 |
| 104 ) | $S_2F_2^+$ | 10 | 9 |
| 102 ) | | 100 | 89 |
| 89 | $SF_3^+$ | 20 | 100 |
| 83 | $S_2F^+$ | 25 | 30 |
| 72 ) | $SF_2^+$ | 0,5 | 3 |
| 70 ) | | 12 | 54 |
| 66 ) | $S_2^+$ | 5 | 11 |
| 64 ) | | 98 | 95 |
| 51 | $SF^+$ | 10 | 18 |
| 38 | $F_2^+$ | 2,5 | 0,1 |
| 35 | $SF_2^{++}$ | 2 | 10 |
| 32 | $S_2^{++}$ | 63 | 30 |
| 20 | $HF^+$ | 30 | 4 |
| 19 | $F_2^{++}$ | 1,8 | 5 |

Tabelle 14

$SF_2$-reiches Zersetzungsprodukt

| Massenzahl | Masse | rel.Peakhöhe |
|---|---|---|
| 108 | $SF_4^+$ | 3 |
| 104 ) | $S_2F_2^+$ | 0,9 |
| 102 ) | | 11 |
| 89 | $SF_3^+$ | 100 |
| 83 | $S_2F^+$ | 2,5 |
| 72 ) | $SF_2^+$ | 0,4 |
| 70 ) | | 90 |
| 66 ) | $S_2^+$ | 0,1 |
| 64 ) | | 60 |
| 51 | $SF^+$ | 0,1 |

In den durch Klammern zusammengefaßten Massenzahlen und deren Intensitäten entspricht die niedere reinem $^{32}S$, während die höhere Massenzahl für $^{32}S^{34}S$ gilt.

Die durch die Anwesenheit von $SOF_2$ in der untersuchten Probe entstandenen SOF-Bruchstückionen zumeist niederer Massenzahlen sind in den Tabellen nicht mit aufgeführt.

Tabelle 15

Meßwerte der Appearance-Potentiale
für positiv geladene Ionen
(korrigiert für $Ar^+$ 15,7 eV [59])

| | | |
|---|---|---|
| 108 | $SF_4^+$ | 17,3 eV |
| 102 | $S_2F_2^+$ | 14,5 |
| 89 | $SF_3^+$ | 16,1 |
| 70 | $SF_2^+$ | 18,5 |
| 64 | $S_2^+$ | 13,5 |
| 51 | $SF^+$ | 19,6 |
| 38 | $F_2^+$ | 30,6 |
| 35 | $SF_2^{++}$ | 33,1 |
| 32 | $S_2^{++}$ | 16,1 |
| 20 | $HF^+$ | 19,4 |
| 19 | $F_2^{++}$ | 30,6 |

Beim Vergleich der relativen Peakhöhen der Massenzahlen in Tabelle 13 ist der hohe Anteil der m/e-Peaks von 83 ($S_2F^+$), 64 ($S_2^+$), 51 ($S_2F_2^{++}$ oder $SF^+$) sowie 32 ($S_2^{++}$) besonders auffallend, der nach Fraktionierung der Rohprodukte in Fraktion 1 und 2 auftritt.

KUCZKOWSKI [32] hat bei einer Kombination von Mikrowellen- und Massenspektren gefunden, daß der laufende Anstieg der Intensitäten bei den Ionenströmen mit m/e 83, 64 und 51 bei gleichzeitiger Abnahme der An-

teile von m/e 70 ($SF_2^+$) und 102 ($S_2F_2^+$) nur so gedeutet werden kann, daß ein instabiles, kettenförmiges FSSF in der untersuchten Probe vorhanden sein mußte.

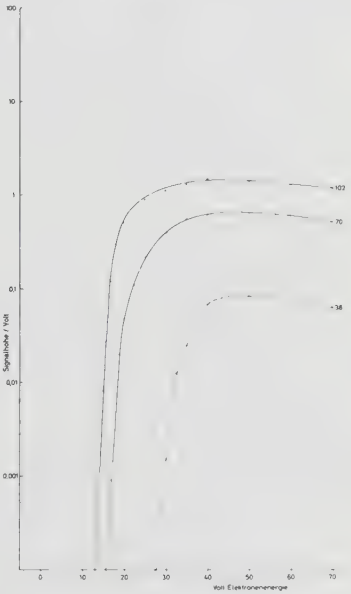



Abb. 14
Appearance-Kurven von $S_2F_2$ für positiv geladene Ionen.
(unkorrigierte Werte)

Wenn man unterstellt, daß beide isomere Formen sicherlich eine gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeit haben, so sollten dabei einfache Bruchstücke mit m/e 83,70 und 51 in einem Häufigkeitsverhältnis von 2:1:1 gebildet werden. Aus Tabelle 13 ist für die erste Fraktion ein Verhältnis der Massen 83, 70 und 51 mit 25:12:10 zu entnehmen, welches in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten steht. Damit kann man annehmen, daß tatsächlich bei der angewandten Präparationsmethode beide isomere Formen gebildet werden.

Tabelle 16

| m/e | 83($S_2F^+$) | 70($SF_2^+$) | 51($SF^+$) | |
|---|---|---|---|---|
| rel.Peakhöhe | 25 | 12 | 10 | 1.Fraktion |
| | 30 | 54 | 18 | 2.Fraktion |

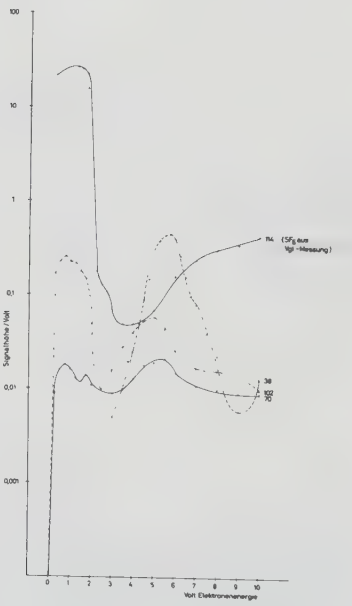



Abb. 15
Appearance-Kurven von $S_2F_2$ für negativ geladene Ionen.

Infolge unterschiedlicher Stabilität während des Aufenthaltes im Probenbehälter steigt der Anteil $SF_2$ durch Zerfall von FSSF. Dies zeigt sich in einer starken Zunahme des Massenpeaks m/e 70, wobei auch gleichzeitig die Ionenströme für m/e 64 und 66 mit 11:1 bedeutend ansteigen.

In der Ionenquelle überlagern sich Bruchstückbildung durch Elektronenstoßprozesse und Zersetzung mit ihren Reaktionen, so daß bereits nach kurzer Zeit das Verhältnis einseitig zugunsten $SF_2$ (Masse 70) verschoben wird. Außerdem wird diese Annahme durch die im Rahmen der Streubreite liegende Konstanz des Massenpeaks 51 unterstützt. Das Fragment SF besitzt wahrscheinlich nur eine sehr kurze Lebensdauer und wird durch Elektronenbeschuß in der Quelle in merklichen Mengen entstehen (vgl. hierzu auch das etwas höhere Appearance-Potential in Tabelle 15).
Aus dem weitgehend parallelen Verlauf der Peakhöhenänderungen von m/e 70 und 89($SF_3^+$; siehe dazu Tabellen 13 und 14) kann man schließen, daß eine Bildung von $SF_3^+$ aus dem entstandenen $SF_2$ erfolgt. Der Abbau von $SF_4$ in der Ionenquelle scheidet deshalb aus, weil durch das IR-Spektrum in den Gasproben kein $SF_4$ nachgewiesen wurde.
Die Massenspektren der zersetzten Proben zeigen hauptsächlich Ionenmassen von 70($SF_2^+$) und 89($SF_3^+$) bei einem Verhältnis der Ionenströme für 70 und 102 von 8:1 (Tabelle 14).Unter Hinweis auf die vorstehend entwickelten Zusammenhänge kann damit $SF_2$ als primäres Zersetzungsprodukt von $S_2F_2$ angenommen werden.

## 5.2 Thermostabilität

In Abhängigkeit der Temperatur des Probenbehälters von 25-150° und Quellentemperaturen von 85-260° für Drücke von H = 785-995 MMM ($p_{Torr} = 2{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot H^2$) läßt sich bei hohen Temperaturen $S_2F_2$ mit Sicherheit nicht mehr nachweisen, während der $SF_2$-Anteil nur geringfügig abnimmt. Selbst nach 48 Stunden bleibt bei einer Temperatur von 150° im Einlaßsystem $SF_2$ noch in nachweisbar größerer Menge erhalten.Für die thermische Stabilität kann nach diesen Untersuchungen die Reihenfolge FSSF $\prec$ S=$SF_2$ $\prec$ $SF_2$ gelten.

6. Darstellung von Silber(I)fluorid

Eine halbkonzentrierte $AgNO_3$-Lösung wird unter Rühren mit einer verdünnten $NaHCO_3$-Lösung versetzt und der entstandene weiß-gelbe Niederschlag von $Ag_2CO_3$ abgesaugt und bis zum Verschwinden der $NO_3^-$-Reaktion mit Wasser gewaschen. Darauf wird das $Ag_2CO_3$ in einer Platin-Schale [60] mit überschüssiger 40 %-iger HF-Lösung aufgelöst und die klare Lösung rasch eingeengt. Nachdem man zur Trockne gebracht hat, werden letzte Reste an Feuchtigkeit und HF in einer Teflonfalle bei 150° im Hochvakuum entfernt.

Das auf diese Weise gewonnene AgF ist feinkörnig und je nach Lichteinwirkung dunkelgelb bis braunschwarz verfärbt. Aufbewahrt wird in Polyäthylenflaschen.

Eine Darstellung von AgF auf elektrolytischem Wege ist zwar nach SCHMIDT [61] möglich, läßt sich aber zur Gewinnung größerer Mengen kaum ausnutzen.

Das AgF wurde chargenweise analytisch untersucht und dabei das Ag : F - Verhältnis bestimmt. Dazu hydrolysiert man AgF mit einer Lösung von NaCl-NaOH in 50 ml Wasser. Nach Entfernung des AgCl-Niederschlages wird $F^-$ als $CaF_2$ gefällt und geglüht. Das Ag ist in üblicher Weise als AgCl gesondert nachgewiesen und bestimmt worden.

AgF berechnet: 85,1 % Ag; 14,9 % F.
gefunden: 84,2 % Ag; 15,3 % F; 15,8 % F.
85,0 % Ag; 16,1 % F.

Darstellung von Silber(II)fluorid

Nach Angaben von WARTENBERG's [62] wird bei Einwirkung von Fluor auf „molekulares Silber" bei 40° - gegen Ende der Reaktion bei 250° - Silber(II)fluorid, $AgF_2$, erhalten. Das Produkt war braunschwarz gefärbt und wird in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

## 7. Die Fluorzelle

### 7.1 Konstruktion und Arbeitsweise

Zur Gewinnung von Fluor für die Darstellung einzelner Metallfluoride wurde ein in Abb. 16 wiedergegebener Zellentyp entwickelt, der in seiner Ausführung verschiedene Vorschläge und Konstruktionsmerkmale [63), 64)] in sich vereint und für Arbeitstemperaturen von 100-120° ausgelegt ist.

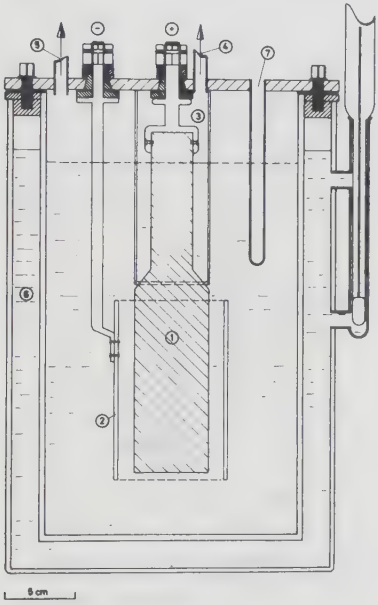



Abb. 16 Fluorzelle
1 - Anode, 2 - Kathode, 3 - Anodenraum, 4 - Fluor-Austritt, 5 - Wasserstoffaustritt, 6 - Ölbad, 7 - Thermometer

Der Elektrolyt (etwa 15 kg der Zusammensetzung $KF \cdot \sim 2\ HF$[x]) befindet sich in einem zylindrischen Zellentrog aus Kupfer, der in ein Ölbad (6) eingesetzt ist. Alle Nahtstellen dieses Systems sind hart verlötet. Als Anode (1) wird ein nichtgraphitisierter (gesinterter) Kohlestab [xx] besonderer Formgebung verwendet.
Ein Diaphragma ist entbehrlich, da das gebildete Fluor infolge seiner hohen Oberflächenspannung als feinverteilter Gasfilm den Anodenformen folgt (Abb. 17) und sich so im ringförmigen Anodenraum (3) sammeln kann.

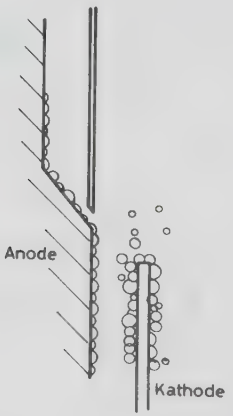



Abb. 17
Verteilung des Gasfilmes
auf der Kohlenoberfläche.

---

[xx]) Freundlicherweise wurde diese Anodenkohle von Herrn Professor Dr. O. Horn, Direktor der Farbwerke Hoechst A.G. zur Verfügung gestellt.

[x]) Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde einer von den Farbenfabriken Bayer A.G. überlassenen Bombe entnommen.

Über den Auslaß (4) wird das Fluor entnommen. Untersuchungen von WATANABE [65] lassen erkennen, daß dieses Phänomen durch die Bildung von relativ kleinen Gasblasen erzeugt wird, die bereits kurzzeitig nach Entstehen unter der Oberfläche des porösen Kohlekörpers aufsteigen können. Die Kathode (2) besteht aus Silverinblech. Alle Durchführungen für Anode und Kathode im Silverindeckel sind mit Teflon oder Al-Sint elektrisch isoliert und gleichzeitig gedichtet. In zufriedenstellender Weise kann eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Anodenkohle und dem isoliert durchgeführten Cu-Flansch durch sog. „Madenschrauben" erreicht werden. Über das Cu-Rohr (5) erfolgt die Abgabe von Wasserstoff, während mit dem Thermometerfinger (7) eine Kontrolle der Elektrolyt-Temperatur möglich ist. Die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Fluorgenerators wird durch das Strom-Spannungsdiagramm in Abb. 18 charakterisiert.

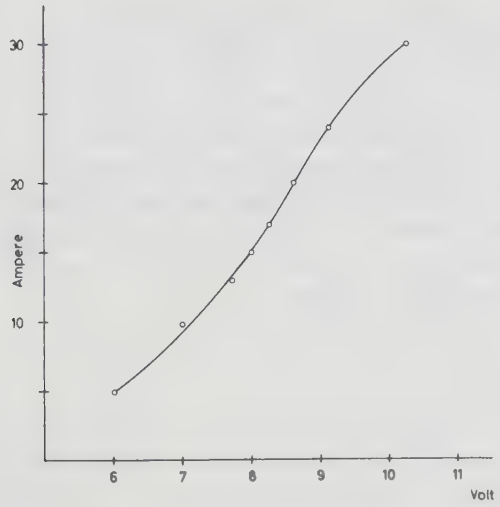



Abb. 18 Strom-Spannungs-Charakteristik

Anfänglich traten nach kurzen Betriebszeiten der Zelle Polarisationserscheinungen an der Anode auf, die zur Unterbrechung der Fluorproduktion führen. Löst man aber etwa 1 Gewichts-% LiF [66], [67], [68] oder bis zu 3 Gewichts-% $AlF_3$ [65] in der Schmelze auf, so können diese Erscheinungen vermieden werden. Die noch nicht vollständig aufgeklärte günstige Wirkung von LiF wird auf dessen Eigenschaften in kolloidaler Verteilung [65] und unter anderem auf eine verbesserte Anodenbenetzung durch den Elektrolyten [67] zurückgeführt.
Die Bildung von $(CF)_x$-Filmen [69] aufder Anodenoberfläche [70], [71] scheint dabei auszubleiben oder wird gestoppt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Dreiphasensysteme sind aber noch nicht näher untersucht [66]. Ob zusätzlich ein Einfluß von Feuchtigkeit an Anode oder im Elektrolyt auf die Anodenpolarisation angenommen werden kann, ist nicht auszuschließen [72].

Zwischen Kathode und Anode beträgt der Abstand etwa 10 mm. Die Zelle kann maximal mit 20-25 A belastet werden, ohne daß Störungen bei der Elektrolyse festgestellt wurden. Da für die Darstellung von Metallfluoriden ($AgF_2$, $HgF_2$) eine große Fluorausbeute wirkungslos ist, arbeitet man im Dauerbetrieb günstiger bei 7 V und 10 A, die sich mit einem stufenlos regelbaren Transformator 380 V/50 V/40 A (für einen induktiv gesteuerten Transformator mit Selen-Gleichrichter in Grätzschaltung) erhalten lassen.

## 8. Zusammenfassung

In einem glasfreien Hochvakuumsystem wurde die Reaktion zwischen Schwefel und Silber(I)fluorid zur Darstellung von $S_2F_2$ erneut für den Temperaturbereich von 110-175° untersucht.
Es konnte gezeigt werden, daß die bei dieser Umsetzung entstehenden Produkte nach massenspektrometrischen Untersuchungen der Molekülgröße $S_2F_2$ entsprechen.
Bei dieser Reaktion entsteht offenbar ein mehr oder minder variables Gemisch von verschiedenen niederen Schwefelfluoriden, da bereits bei tiefen Temperaturen von -80° eine Eigenzersetzlichkeit der Proben unter Schwefelabscheidung beobachtet wurde.
Diese Beobachtungen der Zersetzlichkeit unterstützen auch massenspektrometrische Untersuchungen anderer Autoren mit der Feststellung, daß $S_2F_2$ in zwei isomeren Formen als stabiles $S{=}SF_2$ und instabiles FSSF existent ist.

$S_2F_2$ ist eine weiß kondensierbare Substanz, die bei -99 ° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und bei etwa -26° siedet.

Für das aus dem $S_2F_2$ durch thermische Zersetzung darstellbare farblose $SF_2$ wird aus der Dampfdruckkurve ein Siedepunkt von etwa -31° extrapoliert.

## Literatur


1) H. Davy,
Phil.Trans., 103, 263 (1813)

H. Davy,
Ann.Chim.Phys., 86, 178 (1813)

2) G. Gore,
Chem.N., 24, 291 (1871)

3) J.B.A. Dumas,
Ann.Chim.Phys., 55, 129 (1859)

4) L. Pfaundler,
Ber.Wien.Akad., 46, 258 (1862)

5) O. Ruff, A. Heinzelmann,
Z.anorg.allg.Chem., 72, 63 (1911)

6) O. Ruff,
Z.anorg.allg.Chem., 98, 27 (1916)

7) O. Ruff, G. Bahlau,
Ber.dtsch.chem.Ges., 51, 1752 (1918)

8) M. Centnerszwer, C. Strenk,
Ber.dtsch.chem.Ges., 56, 2249 (1923)

9) M. Centnerszwer, C. Strenk,
Ber.Dtsch.chem.Ges., 58, 914 (1925)

10) M. Trautz, K. Ehrmann,
J.prakt.Chem.(NF), 142, 79 (1931)

11) K. Strenks,
Latvijas Univ.Raksti Kimijas Fak.,Seria 1,
233 (1930); C.A. 25, 2067 (1931)

12) O. Ruff,
Angew.Chem., 46, 739 (1933)

13) W. Jaenckner,
Dissertation Breslau TH, 1933

14) W. Luchsinger,
Dissertation Breslau TH, 1935

15) K.G. Denbigh, R. Whytlaw-Gray,
J.chem.Soc. (London), 1934, 1346

16) R.B. Harvey, S.H. Bauer,
J.Am.Chem.Soc., 76, 859 (1954)

17) F.R. Lowdermilk, R.G. Danehower, H.C. Miller,
J.Chem.Educ., 28, 246 (1951)

18) W. Hückel,
Nachr.Akad.Wiss.Göttingen, 36 (1946)
C.A. 6793 (1949)

W. Hückel,
Nachr.Akad.Wiss.Göttingen, 55 (1946)
C.A. 4359 (1950)

19) L.M. Dubnikow, N.J. Zorin,
J.allg.Chem.(UdSSR), 17, 185 (1947)

20) J.R. Barcelo, C. Otero,
Anales Real Soc.Espan.Fis.y Quim.(Madrid),
51B, 233 (1955); C.A. 15486 (1955)

21) J.K.O'-Loane, M.K. Wilson,
J.chem.Physics, 23, 1313 (1955)

22) C. Otero, J.R. Barcelo,
Anales Real Soc.Espan.Fis.y Quim.(Madrid),
53B, 195 (1957); C.A. 11079 (1959)

23) W.C. Schumb, J.G. Trump, G.L. Priest,
Ind.Engng.Chem., 41, 1348 (1949)

24) D. Edelson, C.A. Bieling, G.T. Kohman,
Ind.Engng.Chem., 45, 2094 (1953)

25) D. Edelson,
Privatmitteilung, 1962

26) K.S. Jones, P.J.H. Woltz, A.H.J. Nielsen,
J.chem.Physics, 19, 242 (1951)

27) G.H. Cady,
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 2, 105 (1960)

28) H.L. Roberts,
Quart.Rev., 15, 30 (1961)

29) F. Seel, H.D. Gölitz,
Chimia, 17, 207 (1963)

F. Seel, H.D. Gölitz,
Z.anorg.allg.Chem., 327, 32 (1964)

30) O. Glemser, W.-D.Heußner, A. Haas,
Naturwissenschaften, 50, 402 (1963)

31) R.L. Kuczkowski, E.B. Wilson jr.,
J.Am.Chem.Soc., 85, 2028 (1963)

32) R.L. Kuczkowski,
J.Am.Chem.Soc., 85, 3047 (1963)

33) vgl. Science (Washington), 143, 1058 (1964)

34) H.D. Gölitz,
Dissertation Saarbrücken, 1963

35) U. Biermann, unveröffentlichte Mitteilung,
Diplomarbeit Göttingen, 1964.

36) R.D. Brown, M.F.O'-Dwyer, G.P.Pez,
Nature (London), 200, 319 (1963)

37) F. Seel, R. Budenz,
Chimia, 17, 335 (1963)

38) vgl. Nachr. Chem. Techn., 12, 111 (1964)

39) W.D. Pampus,
Werkstoffe und Korrosion, 9, 291 (1958)

40) F. Asselmeyer, K. Höhn, H. Zott,
Z.angew.Physik, 13, 430 (1961)

41) K. Müller,
Chemie-Ing.Techn., 33, 246 (1961)

42) H.v. Wartenberg,
Z.anorg.allg.Chem., 286, 243 (1956)

43) P.W. Schenk, W. Holst,
Z.anorg.allg.Chem., 319, 337 (1963)

P.W. Schenk, R. Steudel,
Angew.Chem., 76, 97 (1964)

44) W.G. Hodgson, S.A. Buckler, G. Peters,
J.Am.chem.Soc., 85, 543 (1963)

45) K.K. Järvinen,
Z.analyt.Chem., 63, 377 (1923)

K.K. Järvinen,
Z.analyt.Chem., 72, 98 (1927)

46) A.W. Pankratow,
Fortschr.Chem. (UdSSR), 32, 336 (1963)

47) K. Venkateswarlu,
Proc.Indian.Acad.Sci., A 12, 453 (1940)

48) F.N. Hooge, J.A.A. Ketelaar,
Recueil Trav.Chim.Pays-Bas, 77, 902 (1958)

49) N. Sheppard,
Trans.Faraday Soc., 46, 429 (1950)

50) M. Kent Wilson, R.M. Badger,
J.chem.Physics, 17, 1232 (1949)

51) N. Zengin, P.A. Giguère,
Canad.J.Chem., 37, 632 (1959)

52) J. Cymerman, J.B. Willis,
J.chem.Soc. (London) 1951, 1332

53) H.J. Bernstein, J. Powling,
J.chem.Physics, 18, 1018 (1950)

54) A.G. Streng,
Chem.Rev., 63, 607 (1963)

55) C.G.R. Nair, A.R.V. Murthy,
Z.anorg.allg.Chem., 318, 155 (1962)

56) E. Krause, R. Becker,
Ber.dtsch.chem.Ges., 53, 173 (1920)

57) N. Allen, N.H. Furman,
J.Am.chem.Soc., 54, 4625 (1932)

58) H.D. Beckey,
Z.analyt.Chem., 197, 80 (1963)

59) R.J. Reed,
„Ion production by electron impact",
Verlag Academic Press, New York, 1962

60) O. Ruff,
„Die Chemie des Fluors", Berlin, 1920

G. Brauer,
„Handbuch der präparativen anorganischen Chemie",
2. Auflage, Stuttgart, 1960

61) H. Schmidt,
Z.anorg.allg.Chem., 270, 196 (1952)

62) H.v. Wartenberg,
Z.anorg.allg.Chem., 242, 406 (1939)

63) A.J. Rudge,
Chem.and Ind., 1949, 247; 1956, 504;

A.J. Rudge,
Nature (London), 165, 224 (1950)

Engl.Pat. 668,465, 675 209 und 642 812 (Klasse 41)

64) E. Schumacher, M. Schaefer,
Helv.chim.Acta, 47, 144 (1964)

65) N. Watanabe, M. Ishii, S. Yoshizawa,
J.Electrochem.Soc.Japan, 29, 177 (1961)

66) I.A. Ssemerikowa, A.F. Alabischew,
J.phys.Chem.(UdSSR), 37, 207 (1963)

67) W.C. Schumb, R.C. Young, K.J. Radimer,
Ind.Engng.Chem., 39, 244 (1947)

68) H.R. Leech,
Research, 5, 108 (1952)

69) O. Ruff, O. Brettschneider,
Z.anorg.allg.Chem., 217, 1 (1934)

70) W. Rüdorff, U. Hoffmann, J. Endell, G. Rüdorff,
Z.anorg.allg.Chem., 256, 125 (1948)

71) N. Watanabe, B. Tybun, S. Yoshizawa,
J.Electrochem.Soc.Japan, 29, 110 (1961)

72) N. Watanabe, B. Tybun, S. Yoshizawa,
Denki-Kagaku, 29, 245 (1961)

## Lebenslauf

Am 20. Januar 1935 wurde ich, Wolf-Dietrich Heußner, als Sohn des Maschinenbauingenieurs Carl-Georg Heußner († 1961) und seiner Ehefrau Ilse, geborene Rammer, in Dresden geboren. Die Grundschule besuchte ich ab Herbst 1941 in Dresden und beendete diese Schulzeit 1949 in Colditz/Sa. Wohnortsveränderungen meiner Eltern brachten für mich dann Oberschulbesuche in Rochlitz, Mühlhausen/Thür. und Jena, wo ich 1953 die Reifeprüfung (Abitur) bestand.

Mein Chemiestudium begann ich mit dem Herbstsemester 1953 an der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena bei Herrn Professor Dr.Dr.F.Hein. Mein durch eine zweijährige praktische Tätigkeit am Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin unterbrochenes Studium setzte ich 1958 nach einem politisch zwangsbedingten Hochschulwechsel in Göttingen fort. 1960 legte ich das Vorexamen ab und beendete im Juli 1961 meine Diplomarbeit mit der mündlichen Prüfung.

Seit Mai 1961 wurde ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen beschäftigt und wurde 1962 mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am gleichen Institut beauftragt.
Eine literarisch-chemische Mitarbeit verbindet mich seit mehreren Jahren mit dem "Chemischen Zentralblatt".

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Drefahl, Dunken, Issleib, Hein, Schütz, Weinel sowie Brockmann, Correns, Glemser, Jost, Musso, Schneider, Winkler und Zemann.